Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Berlin
Abt. zur Zahnerhaltung. Leiter: Prof. Dr. Wannenmacher

Die Löslichkeit und Färbbarkeit von Silikatzementen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Zahnmedizinischen Doktorgrades
an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Heinz Dausch
Zahnarzt
aus Berlin

Tag der Promotion: 11. April 1940

BUCHDRUCKEREI FLORUS BÜTTNER, BERLIN NO 55

M 5

Gedruckt mit Genehmigung
der
Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. K r e u z.
Referent: Prof. Dr. W a n n e n m a c h e r.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Seit der Einführung der Silikatzemente in die zahnärztliche Praxis haben sich sowohl Dentalindustrie wie führende Männer der Wissenschaft ständig bemüht, die bei der Verarbeitung der Silikatzemente auftretenden Mängel und Fehler zu verbessern. Wenn sich nun in den letzten Jahren die deutsche Industrie in erhöhtem Maße mit der möglichst einwandfreien Herstellung dieses zahnärztlichen Fülllungsmaterials beschäftigt hat, so ist dies sehr zu begrüßen, denn gilt es doch, vorhandene gute ausländische Silikate durch eben so gute, wenn nicht noch bessere, deutsche zu ersetzen. Ständig erscheinen neue Präparate auf dem Markt, und es ist für den allgemeinen Praktiker daher bestimmt nicht leicht, sich für dieses oder jenes zu entscheiden. Die Aufgabe dieser Arbeit soll es nun sein, hier ein wenig hinweisend zu wirken, indem die wichtigsten Faktoren für die Praxis, nämlich Löslichkeit und Färbbarkeit, einer näheren Prüfung unterzogen werden sollen. Daß zur exakten Beurteilung eines Silikatzementes alle seine Eigenschaften untersucht werden müssen, bedarf wohl keiner weiteren Erwähnung, jedoch sind bei fast allen neuen Silikatzementen die anderen Faktoren, wie Transparenz, Schlag- und Druckfestigkeit und Adhäsionsfähigkeit, in ausreichendem Maße vorhanden, sodaß wir uns bei dieser Arbeit mit den wichtigsten: Löslichkeit und Färbbarkeit — begnügen können.

Bei allen diesen Untersuchungen ist es von Wichtigkeit, eine gewisse Methodik in die Prüfung von Silikatzementen hineinzubringen; und hier ist es das Verdienst von Dieck, erstmalig einen Plan dafür aufgestellt zu haben. Er teilt ihn in drei Gruppen:

a) vorbereitende Arbeiten
b) chemische Prüfungen
c) physikalische Prüfungen

und erweitert zum Schluß seiner Ausführungen den aufgestellten Plan, indem er die Farbbeständigkeit der Silikatzemente noch hineinbringt. Uns interessiert vor allem der Punkt b, worin er u. a. ausführt, daß Außentemperatur und Masse einen bestimmenden Einfluß auf die Abbindedauer haben. Für Vergleichsprüfungen fordert er daher:

1. gleiche Außentemperatur,
2. gleiche Größe der Prüfungskörper,
3. Vermischung stets auf Glasplatte derselben Art und mit Spatel derselben Art,
4. die Prüfungsmasse wird zur Erhärtung nicht in die Metallform gefüllt, auch nicht auf der Mischplatte gelassen, sondern in eine Glasform gefüllt.

Die Prüfungen über das Verhalten in sauerwässeriger Lösung wurden mit ½prozentiger Milchsäurelösung vorgenommen und ergaben bei allen Präparaten einen Gewichtsverlust infolge von Oberflächenlösung. Dieser Gewichtsverlust ergab sich innerhalb 24 Stunden und ließ sich durch längeres Verweilen der Versuchskörper in der Lösung nicht mehr erhöhen. Dieck schließt daraus, daß der in der gleichen Zeit abgelaufene Hydratisierungsprozeß auch die Wirkung hat, daß er die chemische Widerstandsfähigkeit der Silikatzemente steigere. Unter Hydratisierung versteht Dieck den chemischen Vorgang, daß die Masse nach vollständiger Abbindung noch Wasser aufnehmen kann.

Sprungmann, der sich auch mit der von Dieck aufgestellten methodischen Prüfung von Silikatzementen beschäftigt, kommt dabei auf den Vorgang der Abbindung zu sprechen und gibt nach W. u. D. Asch an: die Erhärtung beruht auf chemischen und physikalischen Vorgängen. Danach kann man den chemischen Vorgang in

1. den Vorgang der Hydratisation
2. den Vorgang der Kondensation

einteilen. Er ist der Ansicht, daß die Definition Diecks betreffs Hydratisation falsch ist. Die Hydratisation setzt nicht erst nach der Abbindung ein, sondern bedingt diese.

Bei der Besprechung der von Miller in seiner „Zahnheilkunde" angegebenen zwölf Eigenschaften, die wir von einem idealen Füllungsmaterial fordern, kommt Rawitzer auf die Löslichkeit und Färbbarkeit der Silikatzemente zu sprechen. Nach seiner Ansicht liegt der Schwerpunkt für den Wert der Silikatzemente bei der Löslichkeit resp. Schwerlöslichkeit der Füllungen im Munde.

Zweifellos sind die Wirkungen des Speichels und der Nahrung bald schwach alkalischer, bald schwach saurer Natur,

aber ganz bestimmt sind die Schädigungen der Füllungen auf den Einfluß der Säuren zurückzuführen, die sich bei der Gärung der Speisereste an Prädeliktionsstellen bilden. Das Verhalten gegen diese Gärungssäure, so gibt Rawitzer an, speziell Milchsäure, ist dann auch das wichtigste Moment für die Beurteilung der Haltbarkeit einer Füllung im Munde.

Weikart stellt bei dem Erhärtungsprozeß eines Zementes nach Angaben Schönbecks zwei Stadien fest:

1. das Stadium der Erstarrung = Abbindung,
2. das Stadium der Versteinerung.

Für das Stadium der Erstarrung ist Wasseraufnahme schädlich, nach der Versteinerung erhält das Zement das Maximum an Härte und Dichte. Weikart gibt weiter an, daß bei verschiedenen Silikaten der Zutritt des Speichels günstig auf den Verlauf der Versteinerung einwirkt.

Nur bei einigen bewirkt der Speichel Lösungserscheinungen. Er stellt weiter eine Versuchsreihe auf zur Prüfung der Richterschen Silikatzementprobe (Probekörper 24 Stunden in Methylenblau), die Schlüsse zulassen sollte über

1. Unlöslichkeitsgrad der Silikatzemente
   a) in Wasser,
   b) in verdünnten Säuren und Alkalien,
2. Bruch- und Zugfestigkeit,
3. Verfärbung

und kommt zu folgendem Resultat:

Mit steigender Erhärtungszeit der Versuchskörper nimmt bei allen Präparaten die Aufnahme des Farbstoffes an der Oberfläche sowie der Eindringtiefe ab. Vergleicht man nun die Festigkeitswerte einzelner Präparate untereinander mit ihrer Farbstoffaufnahme, so ergibt sich, daß die erhaltenen Resultate der Farbänderung in keiner Beziehung zur Festigkeit stehen.

Präger gibt an, daß an Veränderungen der Füllungen in wässeriger Lösung folgende in Betracht kommen:

1. Zement geht ins Wasser über (gelöst oder in Bröckeln),
2. freie Zementsäure geht ins Wasser über,
3. Zement nimmt Wasser auf.

Präger kommt weiter zu der Feststellung, daß die chemischen Eigenschaften um so besser werden, je dicker das Zement angerührt wird.

Auch Wannenmacher beschäftigt sich mit der methodischen Prüfung der Silikatzemente und geht dabei näher auf die Arbeit von Dieck ein. Er kommt bezüglich der Hydratisation

zu der Fesstellung, daß die Definition Diecks — daß die Masse nach vollkommener Abbindung noch Wasser aufnehmen kann, und zwar in fester chemischer Bindung — als falsch zu bezeichnen sei. Wannenmacher gibt an, daß sich die echte Hydratisation während des Abbindungsvorganges abspielt, weswegen man die Hydratisierung im Sinne Diecks besser als sekundäre bezeichnet.

Da sich bei Prüfung von Zementen einige ergaben, bei denen keine Wasseraufnahme erschien, so meint Wannenmacher, daß die Möglichkeit besteht, daß dieses Wasser, das sekundär aufgenommen wird, gar nicht oder höchstens nur in ganz verschwindendem Maße wirklich chemisch fest gebunden ist, sondern daß diese sekundäre Hydratisation durch die mehr oder weniger starke Porosität der Silikatzemente zu erklären ist.

Bei Betrachtungen über die Kulkaschen Untersuchungsergebnisse bezüglich des Verhaltens der Silikatzemente gegen Säuren und alkalische Lösungen folgert Wannenmacher: ein Silikatzement wird für die Pulpa um so unschädlicher sein, je weniger freie Säure im Zement enthalten ist und je weniger davon im Wasser nachzuweisen ist. Außerdem ist ein Silikatzement im Munde um so haltbarer, je weniger es sich in Säuren, alkalischen Lösungen und Wasser löst. Diese Ansicht Wannenmachers deckt sich mit der schon angegebenen von Rawitzer, der auch den Wert der Silikatzemente nach der Löslichkeit resp. Schwerlöslichkeit der Füllung im Munde sucht.

Zum Schlusse seiner Arbeit spricht Wannenmacher von zwei neueren Silikatzementen: S. S. White und Lithodont — und kommt zu der Feststellung, daß die praktischen Beobachtungen mit dem Witheschen Präparat gute sind.

Ich erwähne das letztere nur, da bei der folgenden Arbeit gerade das Whitesche Präparat als Maßstab genommen wird.

Auch die Prüfung auf Bruch- und Stoßfestigkeit nach einer Arbeit Paschkes, so gibt Wannenmacher an, zeitigt für S. S. White die günstigsten Resultate.

Auch bei den Untersuchungen über die Verfärbungen der Silikatzemente ist es Dieck, der diesen Punkt in seinen aufgestellten Plan zur Erreichung einer gewissen Methodik in der Prüfung der Silikatzemente mit hineinnahm.

Bei der Prüfung der Farbbeständigkeit der Silikatzemente kommt Dieck auf zwei Arten von Verfärbungen zu sprechen, einmal von außen einwirkend durch Fruchtfarbstoffe u. a., die bei genügender Dichte der Masse nicht in die Tiefe dringen, trotzdem aber sehr intensiv und fest sein können, und einmal durch Verfärbungen in der Zementmasse selbst infolge von

Veränderungen der ihr beigemischten Farbstoffe. Verfärbungen vom einfachen Nachdunkeln bis zu braunem oder schwarzbraunem Aussehen sind bei den Silikatzementen zu beobachten. Um diesen Verfärbungen zu entgehen, empfiehlt Dieck die Verwendung von Achatspateln zum Mischen und Tantalinstrumente zur Einführung in die Zahnhöhle.

Auch die Auswahl der Farbstoffe ist beschränkt, weil von denen anorganischer Natur viele ihrer Giftigkeit wegen von vornherein ausscheiden. Die erzielte Mischfarbe muß selbstverständlich den an ihre Beständigkeit gestellten Ansprüchen ebenso genügen wie ihre Komponenten.

Aehnlich wie Dieck unterscheidet Rawitzer Verfärbungen, die von außen durch Fruchtsäfte hervorgerufen werden, und solche, die durch Verwendung von Metallspateln entstehen.

Bei der Prüfung der Verfärbung der Silikatzemente läßt Präger die Füllung drei Stunden an der Luft, dann 24 Stunden in wassergesättigtes Milieu, um die Mundverhältnisse nachzuahmen. Er prüft dann in verschiedenenen Farblösungen und gibt an, daß die Farbstoffe nur wenig oder gar nicht in die Füllung eindringen. Rauhigkeiten der Oberfläche begünstigen Verfärbungen besonders durch Farbstoffe, die Niederschläge bilden. Er sagt, daß die Zeit, die die Füllung zur Stabilisierung ihrer inneren Struktur benötigt, von deutlichem Einfluß auf die Färbbarkeit ist, und teilt mit, daß auch klinische Fälle vorliegen, in denen die Anamnese sofortigen Kaffeegenuß nach der Behandlung ergab.

Bei der Besprechung über die Prüfung der Dichte, wie sie Dieck anstellt, kommt Sprungmann zu der Ansicht, daß Dieck offenbar die Porosität prüft. Er gibt an, daß gerade die Porosität der Silikatzemente wohl am meisten neben der Säurefestigkeit geprüft wurde, denn man sah in der Porosität eine Gefährdung für die Pulpa und machte die Porosität für die bedingte Haltbarkeit des Füllungsmaterials verantwortlich.

Die Prüfungen wurden auf die verschiedenste Art ausgeführt und haben wenig übereinstimmende Resultate. Sie interessieren uns für diese Arbeit nur insofern, als es sich um Prüfungen in Farblösungen handelt. Sprungmann gibt an, daß Strümpel 1908 und Richter 1910 und 1913 die Porosität prüften, indem sie Zementproben in Farblösungen legten. Strümpel fand neben der Oberflächenfärbung auch innerhalb Verfärbungen, Richter fand dagegen im Innern keine Verfärbung. Kulka 1907 legte Zement in Farblösung und fand, daß es innen keine Verfärbung zeigte. Morgenstern 1905 prüfte die Porosität, indem er Zement in Bohrungen einer Elfenbeinplatte füllte und dann in ½prozentige Methylenblaulösung gab. Nach 14 Tagen war der

Farbstoff einen halben Millimeter tief eingedrungen. Man versteht unter Porosität physikalisch das Eindringen von Molekülen eines Stoffes zwischen Molekülkomplexe eines anderen Stoffes zum Unterschied von der Diffusion, wo Molekül zwischen Molekül durchdringt. Bei der Diffusion wird man bei der Prüfung mit Farblösungen eine gleichmäßige Verfärbung finden, bei der Porosität nicht. Die Porosität können wir bei den Zementen beeinflussen, die Diffusion nicht. So sagt Sprungmann, wenn wir ein angerührtes Zement mit einem gewissen Druck in eine Form pressen, wird es nach der Erhärtung nicht so porös sein, wie wenn wir es nur in die Form legen, ohne einen Druck auszuüben. Sprungmann prüft in ½prozentiger Methylenblaulösung, in aqua dest. gelöst, nach eigener Methode. Von den vom ihm untersuchten Zementen wiesen sämtliche eine Oberflächenfärbung auf. Nach Durchschlagen mit einem Meißel waren ins Innere gehende Risse verfärbt. Aus diesen und noch erweiterten Versuchen stellt Sprungmann fest, daß bei den untersuchten Proben ½prozentige Methylenblaulösung im Laufe von Tagen langsam eindringt und beweist somit, daß die untersuchten Zemente porös sind. Er gibt ferner an, daß die Versuche aufs neue bewiesen haben, daß die Porosität abnimmt, wenn man die Zemente noch längere Zeit nach dem Erhärten vor Feuchtigkeit schützt. Es müssen also noch längere Zeit nach dem Erhärten Molekularveränderungen in dem Zement stattfinden.

Ferner weist Sprungmann auf Beobachtungen Richters 1910 und Proells 1913 hin, wonach Richter fand, daß einige Zemente die Farbstoffe, besonders Fruchtsäfte, direkt aus der Lösung anziehen. Proell berichtet, daß das mehr oder minder tiefe Eindringen des Farbstoffes ein gewisses Kriterium für das Aneinanderhaften der einzelnen Zementteilchen sei, daß es aber auch von der Affinität der Zementpartikel zu einem Farbstoff herrühren kann.

Die Versuche.

Die Versuche erstreckten sich über die Löslichkeit und Färbbarkeit von drei Silikatzementen

S. S. White,
FP 7,
Idra,

die einmal ohne und einmal mit Durosim angerührt wurden. Um bei diesen Untersuchungen zu einigermaßen annehmbaren

Resultaten zu kommen, wurde als Maßstab ein Silikatzement gewählt, das sich durch seine Eigenschaften, die man jahrelang in der Praxis hatte erproben können, als einwandfrei und gut auszeichnete: nämlich S. S. White. Die Schwierigkeit all dieser Untersuchungen ist wohl hauptsächlich darin zu sehen, daß es keine allgemein gültigen Richtlinien gibt, und es außerdem sehr schwer ist, sich bei Laboratoriumsversuchen den Mundverhältnissen möglichst anzupassen.

Von allen Eigenschaften, die für die Güte von Silikatzementen ausschlaggebend sind, wie Transparenz, Kantenfestigkeit, Klebekraft usw., ist die Löslichkeit die wichtigste, weil sie uns über den Verlauf der Abbindung informiert. Die Silikatzemente gehen aus einem kolloidalen Gel in den kristallinischen Zustand über. Die Dauer der Kristallisation, von der die Widerstandsfähigkeit abhängt, steht in engem Zusammenhang mit der Löslichkeit. So wird die Löslichkeit am geringsten sein, wenn durch schnelle Kristallisation die größte Widerstandsfähigkeit erreicht wird.

Bei den Versuchen, die dies unter Beweis stellen sollten, verfuhren wir beim Anrühren nach dem in der Praxis üblichen Verfahren.

Da das Abwiegen des Pulvers und Dosieren der Flüssigkeit auch nicht dazu geführt haben, wie W e i k a r t 1930 berichtet, untereinander gleichartige Probekörper herzustellen, richteten wir uns beim Anrühren nach den Vorschriften, die den einzelnen Silikatzementen beigegeben waren, und benötigten zum Anrühren durchschnittlich eine Minute.

Bei der ersten Versuchsreihe wurden die Prüfkörper nach dem Anrühren in einer mit Kakaobutter bestrichenen Glasmatrize von der Größe $1{,}0 \times 0{,}5 \times 0{,}3$ und einer Oberfläche von 1,9 cm geformt. Glas wurde gewählt, weil es die Wärme weniger als Metall ableitet, und Kakaobutter mußten wir nehmen, da eines der Präparate eine solche Adhäsionskraft hatte, daß des öfteren die Form zerbrach. Die Temperatur während des ganzen Versuches betrug 20—22 Grad. Nachdem die Prüfkörper 24 Stunden an der Luft gelagert hatten, wurden sie gewogen und in eine Mischung einer einprozentigen Milchsäurelösung mit einer einprozentigen Kochsalzlösung gegeben und für 1, 2 und 5 Tage darin belassen. Danach wurden sie aus der Lösung genommen, mit aqua dest. abgespritzt, in Filtrierpapier getrocknet und wieder für 24 Stunden an der Luft aufbewahrt und gewogen. Die sich ergebende Gewichtsdifferenz wurde in Prozent-Löslichkeit umgerechnet und von den drei Werten der Mittelwert genommen. Die Löslichkeit betrug für:

S. S. White	1,36 %
F P 7	Gewichtszunanhme
Idra	1,04 %

Verarbeitete man dieselben Präparate mit Durosim, so ergaben sich folgende Löslichkeitswerte:

S. S. White	1,46 %
F P 7	1,3 %
Idra	1,69 %

Die Gewichtsverminderung bei allen Löslichkeitsversuchen gibt uns an, wieviel Prozent des betreffenden Materials in Lösung gegangen ist.

Da nun bei F P 7 statt der Gewichtsabnahme eine Zunahme zu verzeichnen ist, deutet dies darauf hin, daß außer dem Lösungsvorgang noch ein anderer Vorgang stattgefunden haben muß, der in dieser Versuchsanordnung nicht erfaßt worden ist. Die Gewichtsvermehrung der Prüfkörper erklärt sich durch das Hydratisieren der Silikatzemente, d. h. sie nehmen Wasser auf. Da bei F P 7 die Wasseraufnahme und somit Gewichtszunahme sehr groß ist, sind die Lösungsvorgänge gewichtsmäßig nicht zu erfassen, obwohl sie makroskopisch durch Abgabe von Flocken seitens der Prüfkörper klar zutagetreten. So ergab sich die Unzweckmäßigkeit der angewandten Methode zur Löslichkeitsbestimmung.

Es wurden nun erneut Versuche angestellt, bei denen die Aufbewahrungsart während der der Erhärtung folgenden 24 Stunden und der zur Bestimmung der Löslichkeit benutzten Agentien geändert wurden. Bei einem weiteren Versuch, der sich über 20 Tage erstreckte, wurden die Probekörper nach dem Erhärten gewogen und erstens 24 Stunden an der Luft gelassen, zweitens in feuchte Watte gepackt und drittens 24 Stunden in den Exsikkator getan. Nach 24 Stunden wurden sie erneut gewogen und in Lösung von einprozentiger Milchsäure und 1% Na Cl getan. Die Löslichkeitswerte für die nach dem Erhärten 24 Stunden an der Luft getrockneten Prüfkörper sind:

S. S. White	4,13	mit Durosim		5,81
F P 7	2,97	„	„	—
Idra	3,45	„	„	5,48

Die Löslichkeitswerte für die nach dem Erhärten in feuchte Watte gepackten Prüfkörper sind

S. S. White	7,01 %
F P 7	10,6 %
Idra	8,32 %

Hieraus ist ersichtlich, daß die durch die feuchte Watte frühzeitig mit Wasser in Berührung gekommenen Prüfkörper eine geringere Resistenz gegen Milchsäure besitzen. Der Zutritt von Wasser übt einen stark schädigenden Einfluß aus. Es ist daher erforderlich, frisch gelegte Silikatfüllungen mit einem Lack zu überziehen.

Die Proben 24 Stunden im Exsikkator zeigen, daß die Löslichkeitswerte bedeutend tiefer liegen.

S. S. White	hat keinen Gewichtsverlust
F P 7	2,40 %
Idra	3,93 %

Die mit Durosim verarbeiteten Prüfkörper weisen erhöhte Löslichkeit auf, denn bei S. S. White beträgt die Zunahme nur 0,06% und bei Idra ist gewichtsmäßig weder Zu- noch Abnahme zu konstatieren.

Da die Erhärtungszeit bei Zimmertemperatur eine längere ist als bei Mundtemperatur, wurde in einer neuen Versuchsreihe folgende Anordnung gewählt.

Nach dem Anrühren kamen die Proben in die Form und unter Preßdruck in den Brutschrank bei 37 Grad. Danach wurden sie einen Tag im Brutschrank getrocknet, gewogen und für 2, 5, 12 und 28 Tage in 0,5prozentige Milchsäure gebracht, die wiederum im Brutschrank verblieb. Nach dieser Zeit kamen die Proben nochmals für einen Tag in den Brutschrank zum Trocknen und wurden gewogen. Diese Untersuchung ergab für F P 7 und Durosim abweichende Resultate und als Mittelwert der Löslichkeit in Prozent für

S. S. White	3,85
F P 7	4,23
Idra	2,20

Die hohen Löslichkeitswerte speziell für F P 7 erklären sich hauptsächlich dadurch, daß für dieses Präparat immer auf die notwendige Anwesenheit von Feuchtigkeit während der Abbindung hingewiesen worden ist. Ueberhaupt erweist sich diese Serie als abweichend von den ersten Serien.

Die nächsten Versuche wurden bei Gegenwart von Wasser unternommen.

Der Zweck hierfür ist darin zu suchen, F P 7 vor dem Zusammenbringen mit dem Lösungsmittel die Möglichkeit zu geben, Wasser aufzunehmen. Aus diesem Grunde wurden die Prüfkörper vor und nach dem Versuch je 24 Stunden in feuchter Watte aufbewahrt. Die Mittelwerte sind folgende:

S. S. White	3,71
F P 7	4,14
Idra	3,52

mit Durosim

S. S. White	4,95
F P 7	4,66
Idra	5,47

Ins Auge fallend ist hierbei vor allem die bei Durosim auftretende Verschlechterung. Jedoch auch diese Versuchsanordnung erweist den schädigenden Einfluß des frühen Wasserzutritts und entspricht auch nicht den Verhältnissen in der Praxis, wo jede Silikatfüllung durch Lack- oder Wachsüberzug vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützt wird. Auf der anderen Seite ist es richtig, das Silikatzement vor der Untersuchung auf Löslichkeit mit Wasser zusammenzubringen, um während des eigentlichen Löslichkeitsversuches eine Wasseraufnahme zu vermeiden und dem Zement die Hydratisierung zu ermöglichen, die großen Einfluß auf alle Eigenschaften der Zemente hat. (Weikart.)

Eine weitere Versuchsreihe beschäftigte sich mit dem Wasserzutritt, um festzustellen, wie sich die einzelnen Proben, wenn sie verschieden lange lagen, ehe sie in Lösung kamen, verhielten.

Die Proben, die auf einer Glasplatte von 20° angerührt wurden, kamen in die Form unter Preßdruck 30 Minuten lang. Danach blieben sie verschieden lange an der Luft liegen, wurden gewogen und kamen für 3 Tage in ½prozentige Milchsäurelösung bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wurden sie einen Tag an Luft getrocknet und wiederum gewogen. Angerührt wurden zum Vergleich je zwei Proben und im ganzen neun verschiedene Zeiten gewählt, und zwar:

1.	30	Min.	Presse			nicht	an	Luft	in Lösung
2.	30	„	„	15	Min.	„	„	„	„
3.	30	„	„	30	Min.	„	„	„	„
4.	30	„	„	1	Std.	„	„	„	„
5.	30	„	„	2½	„	„	„	„	„
6.	30	„	„	5½	„	„	„	„	„
7.	30	„	„	9½	„	„	„	„	„
8.	30	„	„	23½	„	„	„	„	„
9.	30	„	„	47½	„	„	„	„	„

Die nun folgende Tabelle gibt von allen neun verschiedenen Zeiten und je zwei Proben die genauen Gewichte, bevor die Proben in Lösung kamen, und wenn sie wieder heraus waren. Die daraus entstandene Gewichtsdifferenz und der Mittelwert bilden die beiden letzten Spalten.

Zeit-einteilung	Gewicht vor In-Lösung-Legen	Gewicht nach Lösung und 1 Tag Luft	Gewichts-differenz	Mittelwert
1. Probe $^1/_2$ Stunde	a) 0,3718 b) 0,3885	a) 0,3456 b) 0,3607	a) 0,262 b) 0,278	0,270
2. Probe $^3/_4$ Stunde	a) 0,3656 b) 0,3757	a) 0.3417 b) 0,3514	a) 0,239 b) 0,243	0,241
3. Probe 1 Stunde	a) 0,3660 b) 0,3758	a) 0,3427 b) 0,3523	a) 0,233 b) 0,235	0,234
4. Probe $1^1/_2$ Stunden	a) 0,3646 b) 0,3752	a) 0,3438 b) 0,3529	a) 0,208 b) 0,223	0,215
5. Probe 3 Stunden	a) 0,3662 b) 0,3748	a) 0,3490 b) 0,3572	a) 0,172 b) 0,176	0,174
6. Probe 6 Stunden	a) 0,3613 b) 0,3723	a) 0,3476 b) 0,3587	a) 0,137 b) 0,136	0,137
7. Probe 10 Stunden	a) 0,3580 b) 0,3473	a) 0,3519 b) 0,3409	a) 0,061 b) 0,069	0,065
8. Probe 24 Stunden	a) 0,3568 b) 0,3617	a) 0,3516 b) 0,3568	a) 0,052 b) 0,049	0,050
9. Probe 48 Stunden	a) 0,3504 b) 0,3599	a) 0,3447 b) 0,3536	a) 0,057 b) 0,063	0,060

Das Resultat dieser Versuchsreihe zeigt dann so recht den schädigenden Einfluß eines zu frühen Wasserzutritts. Bei der 1. Probe ist der Gewichtsverlust enorm groß und wird dann bei den Proben von 2 an proportional mit zunehmender Erhärtung langsam geringer. Von der 7. Probe an, d. h. nach 10 Stunden Liegezeit an der Luft, bleibt der Gewichtsverlust konstant und zeigt somit bei 24 und 48 Stunden fast die gleiche Verlustzahl an.

Hieraus ergibt sich deutlich, daß ein frühzeitiger Wasserzutritt die Löslichkeit heraufsetzt und somit schädigend auf die Silikatzemente wirkt, und daß die Forderung, die Zemente nach der Verarbeitung im Munde mit Paraffin oder Lack zu überziehen, um sie vor Zutritt von Feuchtigkeit zu schützen, vollkommen gerechtfertigt ist.

Färbungsversuche.

Die Färbungsversuche wurden mit denselben Fabrikaten durchgeführt. Die Proben kamen für 24 Stunden an die Luft bzw. in feuchte Watte, danach in die Farblösung

1. 10% Methylenblau,
2. 5% Säurefuchsin,
3. 5% Kaliumpermanganat.

Als Maßstab für die Wertung wurde die Oberflächenfärbung genommen, ohne Risse und Sprünge in Betracht zu ziehen. Aus nachfolgendem Schema, das mit der geringsten Eindringtiefe beginnt, ist die Reihenfolge der Präparate ersichtlich:

Methylenblau:
Idra Durosim
F P 7 Durosim
S. S. White Durosim
F P 7
Idra
S. S. White

Säurefuchsin:
Idra Durosim
S. S. White
F P 7 Durosim
F P 7
Idra
S. S. White

Kaliumpermanganat:
Idra Durosim
Idra
S. S. White Durosim
F P 7 Durosim
F P 7
S. S. White

Vollkommen durchfärbt war bei

Methylenblau:	kein Präparat
Säurefuchsin:	S. S. White
Kaliumpermanganat:	S. S. White.

Die Probekörper, die in feuchter Watte gelegen haben und anschließend in die Farblösung kamen, sind sämtlich intensiver gefärbt. Eine gleichzeitig vorgenommene andere Untersuchung

wurde, wie die Löslichkeitsuntersuchung mit Proben, die statt an Luft in den Brutschrank kamen, durchgeführt. Allerdings steht hier an erster Stelle überall Idra, dann folgen die einzelnen Silikatzemente mit Durosim, und die größte Eindringtiefe zeigten F P 7 und S. S. White.

Vollkommene Durchfärbung:

Methylenblau:	kein Präparat
Säurefuchsin:	S. S. White, F P 7
Kaliumpermanganat:	S. S. White.

Aus beiden Versuchsanordnungen geht hervor, daß Durosim auf die Struktur der Silikatzemente verdichtend wirkt. Ebenso ist ersichtlich, daß Durosim nicht bei allen Silikatzementen eine Besserung in jeder Hinsicht mitbringt. Die Verbesserung der Porosität ist auf der anderen Seite teilweise mit einer größeren Löslichkeit verbunden. Viele Forscher, wie Weikart und Kulka, erkennen die Färbung wohl als Kriterium für die Porosität, nicht aber für die Güte eines Zementes allgemein an, und so ergibt sich, daß die Färbung nicht als Gradmesser der Festigkeit gilt und sie auch nicht für die Löslichkeit beweisend ist. Allgemein wird für Durosim gesagt, daß die Porosität der Silikatzemente, die damit angerührt wurden, sinkt. Jedoch die Folgerung auf die Verbesserung schlechthin erweist sich nicht als haltbar, denn die vorangegangenen Untersuchungen lassen darüber Zweifel aufkommen. Eine Erklärung dafür zu finden, woher die größere Löslichkeit kommt, ist schwierig und kann evtl. darin liegen, daß Durosim mit den Zementbestandteilen wasserabweisende Stoffe bildet. Wenn dies der Fall ist, ist die Reaktion der Abbindung verlangsamt und bietet somit die Möglichkeit der größeren Angreifbarkeit.

Bei unseren Versuchen haben wir das praxisübliche Anrühren gewählt in der Erkenntnis, daß Anrühren und Einbringen in die Kavität die entscheidenden Faktoren für die Haltbarkeit einer Silikatfüllung sind. Da unsere Versuche bei einer Zimmertemperatur von 20 bis 22 Grad stattfanden, wurde der Reaktionsablauf wesentlich verzögert gegenüber den Mundverhältnissen, wo die Abbindung bei höherer Temperatur schneller vor sich geht. Besonders bei Idra zeigte es sich ganz deutlich, denn die Proben waren nach 30 Minuten noch nicht so erhärtet, daß man sie aus der Form nehmen konnte. Der Abbindungsprozeß verlangsamt sich außerordentlich, wenn er auf die eigene Reaktionswärme angewiesen ist, beschleunigt sich dagegen bei Wärmezufuhr. Um nun den Mundverhältnissen möglichst gerecht zu werden, wo die Erhärtungszeit 10 bis 15 Minuten beträgt, wählten wir bei dem Experiment eine solche von 30 bzw. 60 Minuten und glaubten damit den Mundverhältnissen am nächsten zu kommen. Alle drei Fabrikate, die angerührt für 24 Stunden an der Luft oder im Exsikkator verblieben, zeigen in allen Lösungsmitteln die

gleiche Löslichkeit. Nur bei S. S. White sind die Exsikkatorwerte erheblich niedriger als die Luftwerte. Alle in feuchte Watte gelegten Probekörper weisen in allen Lösungsmitteln stark erhöhte Löslichkeiten auf. Dies bestätigt zunächst die Feststellung von Rawitzer, wonach die Probekörper, die nach 24stündigem Abbinden an der Luft mit Wasser in Berührung kamen, wesentlich geringer durch das Lösungsmittel geschädigt wurden als die Proben, die bereits nach 30 Minuten weiter untersucht wurden. Unsere beiden aqua-dest.-Präparate zeigen dieses dann auch ganz deutlich. Das nach 30 Minuten mit Wasser zusammengekommene zeigt nach Abschluß des Versuches einen Gewichtsverlust, während das nach 24 Stunden Luft mit Wasser in Berührung gekommene eine Gewichtszunahme verzeichnet, und somit auch die Forderung der Praxis bewiesen ist, daß vorzeitiger Wasserzutritt bei Silikatfüllungen durch Lacküberzug oder Paraffin zu verhindern ist.

Hierbei taucht nun die Frage auf, wie lange soll der Schutz andauern, um die optimalsten Eigenschaften des Zementes zu erreichen. Dieck sah durch die Hydratisierung eine Besserung der chemischen Widerstandsfähigkeit. Wir haben nun festgestellt, bis zu welchem Zeitpunkt eine Wasseraufnahme stattfindet, da eine Beziehung zwischen Hydratisierung und Festigkeit der Silikatzemente bestehen muß. Daraus ergibt sich, daß das Zement erst nach Beendigung der Wasseraufnahme seine größte Widerstandsfähigkeit erreicht hat. Von den Prüfkörpern, die nach 24 Stunden Abbinden an der Luft in aqua dest. kamen, weist S. S. White eine ganz langsam vor sich gehende Wasseraufnahme auf, die sogar nach 20 Tagen noch nicht ihr Ende gefunden hat. Bei FP 7 geht sie rasch vonstatten und ist nach einem Tag beendet, danach folgt eine sehr langsame Gewichtsverminderung. Idra kommt annähernd S. S. White gleich. Seine Wasseraufnahme erstreckt sich über 5 Tage. Hieraus geht hervor, daß nicht alle Silikatzemente zu gleicher Zeit ihre optimalen Eigenschaften erreichen. So erscheint es in der Praxis für angebracht, den Schutz vor Wasser nur für eine begrenzte Zeit aufrechtzuerhalten, damit das Silikatzement durch die Möglichkeit der Wasseraufnahme seine größtmöglichste Widerstandsfähigkeit erreichen kann.

Wenden wir uns nun dem Löslichkeitsmedium selbst zu, das für die Ergebnisse von größter Wichtigkeit ist, so zeigen alle Proben in aqua dest. geringste Löslichkeit. Gleich danach folgen die Werte in natr. bicarb., dagegen weisen die Milchsäure-Kochsalzlösungen die größten Gewichtsverluste auf. Dieses erklärt sich dadurch, daß bei Beginn der Untersuchung die Abbindung noch nicht beendet ist, und weiterhin für den Ablauf der Hydratisation die neutrale alkalische oder saure Umgebung mitbestimmend ist. Während bei den Proben in aqua dest. und natr. bicarb. eine Wasseraufnahme in der Zeit

von 5 bis 12 Tagen noch stattfindet, zeigen die Proben in Milchsäure nur nach einem Tag eine Gewichtsvermehrung und danach beherrschen schon die Lösungsvorgänge das Bild. Dies beweist, daß die normale Hydratisation durch die sofort auftretenden Lösungsprozesse gestört wird. Es erklärt sich daraus auch, warum in der Praxis selbst lege artis gelegte Silikatfüllungen bei dem einen Patienten gut aussehen und haltbar sind, während sie bei dem anderen unansehnlich und schlecht werden. Bei dem Patienten, dessen Speichelzusammensetzung neutral oder leicht alkalisch ist, werden sich eben die Füllungen besser halten als in einer saueren Umgebung.

Der Vergleich der Prüfkörper mit und ohne Durosim zeigt deutlich, daß bei unserer Versuchsanordnung durch Durosimzusatz eine erhöhte Löslichkeit erreicht wird und nicht, wie nach Angabe, alle Eigenschaften der Silikate durch Durosim verbessert werden. Bezüglich der Löslichkeit jedenfalls trifft diese Verbesserung nicht zu, bei den Färbungsversuchen dagegen verhält es sich anders. Wir erreichen zwar durch Durosim eine dichtere Struktur, bewiesen außer durch Farbstoffe dadurch, daß beim Liegen an der Luft der Gewichtsverlust geringer ist, d. h. die mit Durosim angerührten Proben sind der Austrocknung nicht in so hohem Maße ausgesetzt wie die ohne Durosim. Trotzdem nimmt die Löslichkeit zu. Das Verhalten der einzelnen Fabrikate während der Untersuchung ist folgendes: am günstigsten schneidet Idra ab, indem es weder stark austrocknet noch übermäßig schnell und viel Wasser aufnimmt. Aehnlich verhält sich S. S. White. Nur F P 7 hat sich als überaus empfindliches Silikatzement gezeigt. Alle Probekörper von F P 7 zeigen deutlich zwei voneinander getrennte Vorgänge: nämlich Kontraktion und Expansion. Sprünge beweisen die Kontraktion und zeigen sich besonders bei Austrocknung in viel stärkerem Maße, als es bei anderen Silikatzementen üblich ist. Kompensiert soll diese Kontraktion durch Expansion werden, daher auch die Forderung für F P 7, den Zutritt von Feuchtigkeit zu ermöglichen. Die Wasseraufnahme geht im Versuch so stark vor sich, daß sich breite Risse zeigen und mitunter auch einzelne Teile herausgesprengt werden. Wenn auch diese große Wasseraufnahme die gute Transparenz von F P 7 erreichen läßt, die die anderen Präparate weit überragt, so sind doch derartige Volumenschwankungen zu groß, um nicht schädigend auf das Silikat zu wirken.

Zu besonderem Dank verpflichtet fühle ich mich Herrn Prof. Wannenmacher für die freundliche Ueberlassung des Themas, sowie Herrn Dr. König für die liebenswürdige Unterstützung in Rat und Tat.

Literatur.

1. Dieck: Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde, Jahrgang 1922: „Ueber methodische Prüfung der Silikatzemente".

2. Rawitzer: Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde, Jahrgang 1909: „Chemie der Silikatzemente".

3. Sprungmann: Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde, Jahrgang 1923: „Zur Chemie und Physik der Silikatzemente".

4. Präger: Deutsche Zahnärztliche Wochenschrift, 33. Jahrgang Nr. 8: „Neue Untersuchungen über Silikatzemente".

5. Weikart: Deutsche Monatsschrift für Zahnheilkunde, Jahrgang 1930.

6. Wannenmacher: Die Fortschritte der Zahnheilkunde: Julius Misch. Jahrgang 1927, 3. Band, 1. Teil: „Materialkunde". Jahrgang 1928, 4. Band, 1. Teil: „Materialkunde". Jahrgang 1929, 5. Band, 1. Teil: „Materialkunde".

Lebenslauf.

Zu Berlin als Sohn des Redakteurs Richard Dausch und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Kratzer, am 21. April 1907 geboren, besuchte ich das Andreas-Real-Gymnasium, das ich Oktober 1926 mit dem Reifezeugnis verließ, um sogleich in Berlin Zahnheilkunde zu studieren. Nach bestandenem Vorexamen im Mai 1929 unterbrach ich mein Studium aus wirtschaftlichen Gründen und fuhr als Salonmusiker nach Südamerika zur See. Wintersemester 1933/34 nahm ich mein Studium wieder auf und bestand im Januar 1936 meine zahnärztliche Prüfung zu Berlin.

Heinz Dausch.